

文章编号: 1009-0622(2007)03-0015-04

钨热阴极发射机制的研究进展

郝世明^{1,2}, 聂祚仁²

(1. 河南科技大学 理学院, 河南 洛阳 471003; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 综述了钨热阴极发射机制研究进展, 系统回顾了历史上先后出现的单原子层偶极子理论、半导体模型、动态表面发射中心理论等热电子发射传统理论, 分析了每一种理论的特点以及不足。介绍了钨热阴极发射理论的新进展, 重点介绍了钨热阴极的纳米微粒子(薄膜)理论和钨热阴极的发射理论。提出现阶段进行热电子发射理论研究的必要性, 指出发射机制研究是热电子发射材料一个重要的研究内容。

关键词: 热阴极; 钨; 发射机制; 电子发射

中图分类号: TG146.4; TF841

文献标识码: A

0 前言

钨作为电子管的热阴极材料已有多年历史, 基于这种材料的元器件被越来越广泛地应用于现代工业、广播、通信、国防军工、航空以及科学研究等方面, 对提高人民的生活水平、国防建设和科技水平起着越来越重要的作用。

提高热电子发射性能的关键在于对其发射机制的认识。随着热电子发射材料的发展, 人们对发射机制的认识也在不断深化。笔者总结了钨热电子发射的理论, 分析了每一种理论的特点, 介绍了新型钨热阴极发射理论的新进展, 提出了现阶段进行热电子发射理论研究的必要性。

1 钨热阴极发射机制的传统理论

1.1 单原子层偶极子理论

在热电子发射理论的初期, 为了解释为什么钨钨热阴极会比纯钨阴极有高得多的电子发射, 朗缪尔提出了单原子层偶极子理论。基本观点有二: ①被吸附的原子在基底上按单个均匀地排列; ②当吸附至一单层时, 电子发射量最大, 或逸出功最小, 即发射与覆盖度的关系曲线出现峰值^[1]。偶极子理论的基本要点是: 被吸附在基底上的原子或分子本身

并不参加电子发射, 只是它们形成的偶极矩降低了基底金属的逸出功, 帮助电子从基底金属逸出^[1]。

这一理论简单而明确, 引用甚广, 能用来解释薄膜阴极的基底上吸附了其他物质原子后逸出功降低, 发射会增大的原因^[2-3]。然而随着热阴极实验的不断深入, 暴露出单原子层偶极子理论的许多不足。

1957 年 Nergaard 发表的论文从根本上否定了单原子层阴极的存在^[4]; 1967 年 Dore 等人也对偶极子理论进行了批判^[5], 但是他们都是采用半导体模型来解释薄层发射现象。

1.2 氧化物阴极的半导体模型

随着半导体物理学的进展, 20 世纪 40 年代中期, 已较为完整地形成了氧化物阴极的半导体模型。该模型认为自由钡进入氧化物晶粒内部, 使晶粒成了以超额钡为施主的 n 型杂质半导体, 施主能级上的束缚电子在受到激发后很容易跃迁到导带成为自由电子, 这些自由电子进一步得到能量后将逸出体外形成电子发射。激活过程不仅使涂层晶粒内部的施主浓度有所增大, 在氧化物晶粒的表面上还吸附有金属钡, 钡的覆盖将使电子逸出功降低^[6]。

氧化物阴极的半导体模型认为电子发射来源于含有盈余钡原子的晶粒内部。1933 年 Fowler 根据固体物理的能带论, 推出半导体的热电子发射方程为

收稿日期: 2007-03-19

基金项目: 国家 863 项目 (2002AA322010); 河南科技大学人才科学研究基金 (05-079); 河南科技大学青年科学研究基金 (2006QN042)

作者简介: 郝世明(1975-), 男, 山西左权人, 硕士研究生, 讲师, 从事真空电子研究;

聂祚仁(1963-), 男, 湖南长沙人, 教授, 博导, 稀土钨钼阴极制备及理论研究。

$$j=A\sqrt{n_s}T^{3/2}\exp\left[-\frac{x+\Delta Ed/2}{kT}\right] \quad (1)$$

式中: j 为发射电流密度, A/cm^2 ; A 为常数; n_s 为超额钽施主的浓度; T 为绝对温度; x 为外逸出功或电子亲和势; $\Delta Ed/2$ 为内逸出功; k 为玻耳兹曼常数。

方程(1)中包含有3个表征常数: 超额钽施主浓度 n_s , 内逸出功 $\Delta Ed/2$ 和外逸出功 x 。如果半导体模型适用于氧化物阴极的话, 则这3个常数应该是氧化物阴极的决定性基本参数, 并且可以从实验中测定出来。许多科学工作者试图测定这3个常数, 不但没有得到有意义的、统一的数据, 反而暴露出一些根本性的矛盾。如由导电率求内逸出功和外逸出功没有得到统一的、明确的数据^[9]; 在施主浓度和发射电流密度之间没有得到规律性的结果^[9]。因此 Zalm 提出表面掺杂理论^[10], Surplice 提出统一模型而 Dearnaley 又提出导电链理论, 这些观点在不同程度上对问题的认识有所深化, 但均没有解决根本问题^[12]。

1.3 动态表面发射中心理论

20世纪70年代后期, 张恩虬根据国内外的研究结果和自己积累的实验数据, 提出了“动态表面发射中心模型”^[13], 并在此基础上提出了动态表面发射中心理论。这个模型的要点是, 自由钽没有进入晶粒内部, 而是在晶粒和基底金属表面上形成配合得当的原子集团, 这些集团是发射电子的根源^[14]。动态表面发射中心理论认为固体表面原子核力场对电子的吸引力和外围电子运动能态之间的矛盾, 是电子发射的基本矛盾。电子运动的能态是矛盾的主要方面。

根据发射中心的观点, 电子发射的能力, 取决于许多元素在相对数量和相对位置上都要适当的配合, 以使共有化了的电子的能态最高, 而综合的核力场则最低。

这种发射中心之所以称为动态的, 包括两种意思: 从微观方面看, 电子在集团中不断地运动, 当某个电子的能量足够高, 而总的核力场又被其他电子所屏蔽而减弱时, 这个电子可以发射到真空; 从宏观方面看, 阴极表面的发射中心并不是固定不变的^[15]。

动态表面发射中心理论, 是从实用热阴极的长期实践中总结出来的, 它能解释比较多的现象, 然而, 这种理论无法解释电子传递问题, 对各原子在中心的吸附能力还没有完全清楚, 这些问题还尚待研究。

2 钨热阴极发射机制的新进展

2.1 钨钨阴极

1997年电子发射机理有了新的进展, 出现了

“纳米微粒子(薄膜)”发射理论^[16]。该理论是在总结了 Mo/W-La₂O₃ 热阴极的系统规律性实验结果和理论分析基础上, 综合国内外相关研究文献而提出的。它可以较完善地解释 Mo/W-La₂O₃ 系统的热电子发射机理, 对其他热阴极也可提供有益参考。

这一理论的要点为: (1) 阴极表面存在超额 La 的 LaO_x ($x < 3/2$) 纳米微粒子(薄膜), 其中盈余的 La 存在于纳米微粒子(薄膜)表层, 对电子发射产生直接贡献, 理论分析认为配合得体的氧可促进电子发射; (2) 整体的纳米微粒子(薄膜)对基体金属表面产生正向朝外的偶电场, 促进基体中的电子加速向外运动, 并降低基体近表面氧化物薄层的势垒, 有益于电子向外表面传递。

它给出了明确的发射体内容、分布特征和工作机制, 可以很好地解释金属薄膜型阴极的热电子发射现象。该理论认为基体内的 La₂O₃ 不断补充至阴极表面, 形成 LaO_x ($x < 3/2$) 的纳米微粒子(薄膜)发射体, 是改善这一阴极性能的关键所在。

2.2 钨钨阴极

钨系阴极作为一种理想的低温大电流阴极很受瞩目, 甚至被认为是下一代器件所需阴极的代表, 其高发射物理过程至今尚无统一的看法^[17], 目前至少有3种不同的解释: (1) 表面氧量调整说^[18]。认为 Sc 的存在将与浸渍阴极表面多余氧结合, 使表面 Ba 与 O 的比例达到最佳值, 从而降低阴极逸出功。(2) BaO-Sc 结构^[19]。认为在多孔 W 基体内产生并传播至表面的 BaO, 在激活过程中将迁移到 Sc 之上, 并相互作用形成钨酸钡层, 随后 BaO 再迁移覆盖于此中间层上, 从而使逸出功降至氧化物阴极的水平。(3) Ba-Sc-O 结构^[20-21]。认为 Ba 自浸渍阴极孔内迁移至表面与 Sc、O 结合成某种形式的 Ba-Sc-O 活性层, 阴极的高发射主要来自这一活性层。

除此之外, 美国 Research 2000 Inc. 的 Mueller 博士利用计算机模拟方法——相对散射波(RSW)群集法和线性扩展平面波(LAPW)延伸表面法计算了多种基底与表面吸附原子的几何结构、电子结构及逸出功, 首次提出了基体材料(如 W 等)的晶体结构对 Sc 系阴极逸出功影响的新观点^[22]。美国海军实验室的阴极研究组是一个曾在热阴极研究领域十分活跃的小组, 该小组亦选择 Sc 系阴极作为当前研究对象, 目前的工作是研究阴极表面的反应动力学过程, 以此探讨阴极工作机理。德国 Philips Research Lab 利用质谱技术研究活性物质的损失与补充, 探讨阴极可靠性机制。

3 发射机制研究的重要性及研究方向

发射机制研究旨在解决两个问题:电子从基体传递到表面和从表面逸入真空的问题。加强对发射机制的研究,可以为新型钨热电子发射材料的设计制作和制备工艺提供理论指导。王金淑等^[23]研究发现表面碳化层在阴极发射中起到产生活性La的作用,并且可以储存和输运活性物质。在此基础上通过改变碳化工艺发现碳化可以使阴极丝的发射电流增大近100倍。王发展等^[24]成功制取了纳米复合W-ThO₂阴极材料,并对其组织结构和性能进行了研究,发现大幅度细化氧化物添加剂至纳米尺度,能降低逸出功,提高电子发射能力和起弧能力。

从钨热电子发射材料的研究进展来看,目前发射机制主要研究方向有以下几个方面。

(1) 纳米复合氧化物对提高钨热电子发射材料性能的作用机制^[25]。

(2) 研究多元复合金属(稀土)氧化物^[26-27]具有更低的逸出功和更高的迁移率的作用机制。

(3) 在发射过程中,如何保证发射电流的稳定性以及提高阴极工作的寿命^[28]。研究发射物质组成结构和活性物质的供应机制。

4 结论与展望

随着热电子发射材料的不断发展,先后出现了多种有代表性的热电子发射理论,能够解释许多热电子发射现象,但还不是很成熟的理论。阴极发射机制的研究仍然是当前研究的具有挑战性的热点课题^[29]。

随着表面分析技术的发展,应用于阴极表面研究的分析手段也增多,通过对多种分析手段的综合考虑,能获得有关阴极表面的形貌、结构、元素组成和分布、元素存在状态等方面的信息,为阴极理论工作提供可靠的实验依据。这对进一步研究阴极发射机制有十分重要的作用,必将促进发射机制进一步的完善和发展。钨热电子发射材料发射机制的研究必将会带来材料性能的飞跃性提高,因此发射机制的研究是钨热阴极的一个重要研究内容。

参考文献:

[1] 刘学尧. 阴极电子学[M]. 北京:科学出版社,1980.
 [2] 张恩虬. 关于热电子发射理论的评述(II)-单原子层和偶极子理论[J]. 物理学报, 1974, 23(5): 351-361.
 [3] Buxbaum C, Gessinger G. US, P 4083811[P]. 1978.

[4] Zhang Hui, Ding Bingjun. Characteristics of W-ThO₂ thermionic cathode activated with nanoscale oxide[J]. IEEE Transaction On CPT, 1999, 22(3):455-459.
 [5] 王金淑,周美玲,左铁骥,等. La₂O₃-Mo 阴极的发射机理[J]. 金属学报,2001,37(6):668-672.
 [6] Nergaard L S. The physics of the cathode [J]. RCA REVIEW, 1957, 18(4):486-511.
 [7] Dore B V, Ceppert D V, Muller R S, et al. Electron emission from metal-BaO systems [J]. J Appl Phys, 1967, 38(8):3353-3360.
 [8] 张恩虬. 关于热电子发射理论的评述(I)-对氧化物阴极的半导体模型的批判[J]. 物理学报, 1974,23(5):341-350.
 [9] Dollof R T. Electrical conductivity of barium oxide single crystals as a function of temperature and excess barium density[J]. J Appl Phys, 1956, 27 (12):1418-1426.
 [10] Moore G E, Wooten L A, Morrison J. Excess Ba content of practical oxide-coated cathodes and thermionic emission [J]. J Appl Phys, 1955, 26 (8):943-948.
 [11] Zalm P. Thermionic cathodes [J]. Advances in Electronics and Electron Physics, 1968, 25:211-276.
 [12] 张恩虬. 氧化物阴极的电子发射机理[J]. 电子学报,1983,11(2): 33-38.
 [13] 张恩虬. 关于热电子发射理论的评述(III)-动态表面发射中心 [J]. 物理学报, 1976,25(1):23-30.
 [14] Zhang Enqiu. Thermionic emission from dispenser cathodes [J]. INT J ELECTRONICS, 1985, 58(1): 141-149.
 [15] Zhang Enqiu. On the emission mechanism of oxide cathode [J]. INT J ELECTRONICS, 1984, 56(4): 457-465.
 [16] 聂梓仁. 稀土钨/钨热电子发射材料性能与结构研究[D].长沙:中南工业大学材料系,1997.
 [17] 陶斯武,王金淑,王亦曼,等.钨系阴极的发展概况[J]. 稀有金属,2003, 27(2):268.
 [18] Heaker J, Stoffelen H J H. Alternative auger analysis reveals important properties of M-type and scandate cathodes [J]. Applied Surface Science, 1985,24: 330.
 [19] Forman R. Surface studies on scandate cathodes and synthesized scandates [C]/Conference Record of 1992 Tri-Service/NASA Cathode Workshop. Cleveland USA:IEEE Transactions on Electron Devices, 1992:57-62.
 [20] Wang Jinshu, Wang Yiman, Tao Siwu, et al. Scandia-doped tungsten bodies for Sc-type cathodes[J].Applied Surface Science, 2003, 215:38-48.
 [21] Liu Wei, Zhang Ke, Wang Yiman, et al. Operating Model for Scandate Cathode with Scandia Doped Tungsten Bodies [J]. Applied Surface Science, 2005, 251:80-88.
 [22] Moller W. Work functions for models of scandate surfaces [J]. Applied surface Science, 1997,111:30-36.
 [23] 王金淑,周美玲,张久兴,等.La₂O₃-Mo 阴极表面碳化层作用机制 [J].金属学报,2000, 36(11):1205.
 [24] Wang Fazhan, Zhang Hui, Ding Bingjun, et al. A thermionic tungsten cathode activated with nanotheria and prepared by swaging method [J].Material Science and Engineer, 2002, A336:

- 59-63.
- [25] Melnikova I P, Vorozheikin V G, Usanov D A. Correlation of emission capability and longevity of dispenser cathodes with characteristics of tungsten powders [J]. Applied Surface Science, 2003, 215:59-64.
- [26] Zhang Honglai, Liu Yanwen, Chen ming, et al. Emission and Surface Characteristic of Ternary Alloy Ir/Re/W Coated Impregnated Tungsten Cathodes[J]. Applied Surface Science, 2005, 251: 130-133.
- [27] 杨建参, 聂祚仁, 周美玲, 等. 稀土钨电极材料的研究[J]. 中国钨业, 2007, 22(1):42-44.
- [28] Gaertner G, Barratt D. Life-limiting mechanisms in Ba-oxide, Ba-dispenser and Ba-Scandate cathodes [J]. Applied Surface Science, 2005, 251:73-79.
- [29] Gaertner G, Den Engelsen D. Hundred years anniversary of the oxidecathode—A historical review [J]. Applied Surface Science, 2005, 251: 24-30.

On Study Progress of the Tungsten Thermionic Cathode Emission Mechanism

HAO Shi-ming^{1,2}, NIE Zuo-ren²

(1. College of Sciences, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, Henan, China;

2. College of Material Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Progress in the study of the tungsten thermionic cathode emission mechanism is summarized. The thermionic theories, such as, the monoatomic layer and dipole theory, the semi-conductor model and the model of dynamical surface emission centers, are reviewed in this paper, then the defects of them are pointed out. New progresses in study of the Tungsten thermionic cathode were introduced, especially the "nanometer particles (film)" emitting theory on Lanthanum Tungsten cathode and the emission theory on Scandate Tungsten cathode. The study on the thermionic emission mechanism is an important research field of cathode materials at the present stage.

Key words: thermionic cathode; tungsten; emission mechanism; electron emission

(编辑:尹晓星)

中国钨业协会与赣州市人民政府商定“中国钨业百年庆典”事宜

5月26日,中国钨业协会会长周菊秋、常务副会长孔昭庆拜会了赣州市市长蔡晓明、副市长刘琮,商定了将于2007年11月在赣州举办的“中国钨业百年庆典”的有关事宜,就中国钨工业形势和赣州市钨业发展等问题交换了意见,并与市政府办公厅、市经贸委具体商讨了“中国钨业百年庆典”筹备工作。

5月27-28日,在市经贸委曹晓秋主任等陪同下,周菊秋会长和孔昭庆常务副会长先后到赣州江钨友泰新材料有限公司、赣州华茂新材料有限公司、崇义章源钨制品有限公司和江西耀升工贸有限公司等企业调研,听取了上述企业的生产经营和企业发展情况的介绍,深入生产车间和建筑工地了解情况,高度赞赏了企业在生产经

营、产品研发、科技创新和技术改造等方面所取得的成绩,并希望企业在落实科学发展观和行业政策、节能减排、产品升级、自主科技创新等方面继续努力,争取更大进步。

中国钨业协会 办公室

原中国钨业协会理事长陈健逝世

中国共产党优秀党员,忠诚的共产主义战士,冶金、有色金属工业战线优秀的领导干部,原中国有色金属工业总公司常务董事,中国钨业协会第一、二届理事会理事长,第三届名誉理事长陈健同志因病医治无效,于2007年4月19日21时40分在北京逝世,享年87岁。

陈健同志是中国钨业协会的创始人,为中国钨工业发展和钨业协会的成长做出了重要贡献。陈健同志的逝世是

我国钨工业的重大损失。他的优秀品质和高风亮节,永远值得我们怀念和学习。我们要化悲痛为力量,全面落实科学发展观,推进科技创新,优化产业结构,增强企业的核心竞争力,为我国钨工业的健康、稳定、和谐、可持续发展而努力奋斗。

中国钨业协会

一季度全国钨精矿产量 同比下降4.87%

据有色金属工业协会统计,2007年一季度全国钨精矿产量17 059t,同比下降4.87%。

其中:江西7427t,广东1890t,同比分别下降14.91%和25.08%;湖南6212t,广西535t,云南313t,河南534t,浙江28t,内蒙古76t,分别上升5.78%、83.80%、0.01%、188.65%、12.0%和16.91%。

刘良光